

제올라이트 Beta, USY, Mordenite 촉매를 이용한 Methyl-naphthalene의 트랜스메틸화 반응

박중남 · 박용기 · 백진욱 · 홍석인* · 이철위†

한국화학연구원 화학기술부
305-600 대전시 유성구 장동 100
*고려대학교 화학생명공학과
136-701 서울시 성북구 암암동 5가 1
(2005년 8월 10일 접수, 2005년 9월 20일 채택)

Transmethylation of Methyl-naphthalene Over Beta, USY and Mordenite Zeolite Catalysts

Jung-Nam Park, Yong-Ki Park, Jin-Ook Baeg, Suk-In Hong* and Chul Wee Lee†

Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT),
100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University, 1,5-Ka, Anam-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-701, Korea
(Received 10 August 2005; accepted 20 September 2005)

요 약

1-methylnaphthalene(1-MN)과 2-methylnaphthalene(2-MN) 사이에서의 트랜스메틸화 반응을 제올라이트, H-mordenite(HM), H-Beta(Hβ), H-USY(HUSY) 촉매를 이용한 고정층 반응기에서 수행하였다. Hβ₂₅(SiO₂/Al₂O₃=25) 촉매는 다음과 같은 조건, 반응온도 350 °C, 반응압력 1.5 Mpa, 전체 액상 반응물의 WHSV 2.7 g_{feed}/g_{cat}·h, 반응물 1-MN과 2-MN의 몰비 1:1, 반응 1시간에서 2-MN/1-MN 비=2.3와 2,6-DMN/2,7-DMN 비=1.3을 보이면서 다른 촉매보다 높은 전환율과 안정성을 나타내었다. 촉매의 세공구조, 산성도와 관련하여 촉매성능을 해석하였다.

Abstract – Catalytic performances of zeolite catalysts such as H-mordenite(HM), H-Beta(Hβ), H-USY(HUSY) for the transmethylation between 1-methylnaphthalene(1-MN) and 2-methylnaphthalene(2-MN) were investigated in a fixed-bed flow reactor. Hβ showed higher and more stable conversion than others to exhibit a high and stable 2-MN/1-MN ratio of 2.3 and 2,6-DMN/2,7-DMN ratio of 1.3 at the 1st hour of time on stream under the reaction conditions as follows: reaction temperature of 350 °C, reaction pressure of 1.5 MPa, WHSV of 2.7 g_{feed}/g_{cat}·h and the molar ratio of 1-MN and 2-MN of 1:1. The catalytic behavior has been discussed in relation with the catalyst pore structure and acidity.

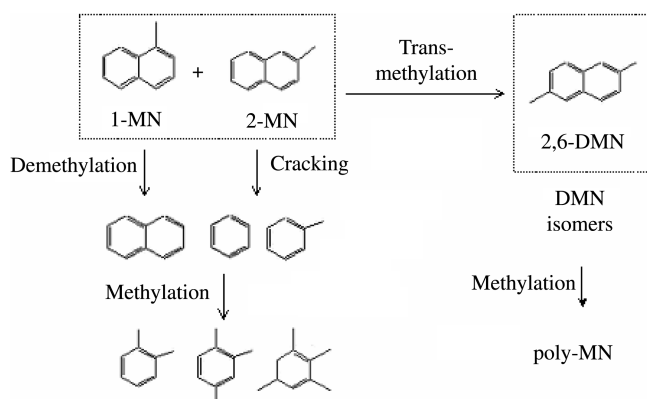
Key words: Transmethylation, Monomethylnaphthalene, Dimethylnaphthalene, Zeolite

1. 서 론

2,6-dimethylnaphthalene(2,6-DMN)은 고성능 방향족 폴리머 물질인 polyethylene naphthalate(PEN)의 합성에 사용 되는 2,6-dicarboxylic naphthalene acid의 원료물질이다[1-4]. 2,6-DMN를 제조하는 여러 가지 방법들 중에, naphthalene(NA) 혹은 methylnaphthalenes(MNs)의 선택적 메틸화 반응의 연구는 2,6-DMN를 직접 제조하는 방법이므로 연구할 가치가 있다[5]. 상압 혹은 고압 반응 조건에서 2-MN 혹은 나프탈렌(NA)의 메틸화 반응은 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, Y, mordenite, MCM-22, Beta와 같은 다양한 중, 대 기공의 제올라이트 촉매를 사

용, 고정층 흐름식 또는 회분식 반응 시스템에서 연구가 되고 있다 [6-12]. 선행 연구에서는 용매와 트랜스 메틸화제로서의 메탄올(MeOH)과 1,2,4-trimethylbenzene(1,2,4-TMB)을 이용하여 2-MN의 메틸화 반응을 수행하였고 2,6-DMN의 수율을 높이기 위한 1,2,4-TMB의 트랜스메틸화 효과가 증명되었다[13, 14]. 최근에는 DMN 이성질체 혼합물에서 높은 수율의 2,6-DMN을 얻기 위하여 수소첨가 이성화반응과 탈수소반응의 두 단계 공정을 통한 방법[15]과 수소화반응, 이성질화반응, 탈수소반응의 세 단계 공정을 통한 방법 [16]이 연구되고 있다. 또한, Motoyuki 등[17]은 트랜스 알킬화 반응, 이성화 반응, 알킬화 반응, 분리 단계를 통하여 2,6-dialkylnaphthalene을 제조하는 방법을 제시하였다. 그 방법의 단계 중, 촉매 MCM-22 20 g을 사용하여 다음과 같은 알킬화 반응조건; 촉매 전처리온도

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chulwee@pado.kRICT.re.kr



Scheme 1. Mode of transmethylation between 1-MN and 2-MN.

450 °C(질소분위기), 반응온도 400 °C, 반응압력 0.5 Mpa, 공간속도 WHSV=1.0 h⁻¹, 반응물 2-MN:1-MN의 몰비 2.2, 반응물(2-MN+1-MN) 20 g/h, 메탄올 4.4 g/h, 반응시간 4 h하에서 반응하였을 때 MN 전환율=13.3%, 2-MN/1-MN=2.0, 2,6-DMN/total DMN=11.9%, 2,6-DMN/2,7-DMN=1.36의 결과를 얻었다. 이 반응조건에서 2-MN과 1-MN의 비가 2.2로 고정하고 메틸화제인 메탄올이 4.4 g/h 투입되었음에도 불구하고 13.3%인 MN 전환율과 2-MN/1-MN이 반응 전과 거의 비슷한 2.0의 값을 나타냄으로써 MCM-22의 촉매성능이 낮음을 알 수 있었다. 그러므로 본 반응에서는 적합한 촉매선정과 반응조건의 최적화가 요구되어 진다. 따라서, 본 연구에서는 고압 고정층 흐름식 반응기에서 메탄올과 같은 메틸화제를 이용하지 않고 단순히 1-MN과 2-MN 사이의 트랜스 메틸화반응을 통해서, 1-MN의 메틸기가 2-MN에 트랜스 메틸화되어 2,6-DMN을 합성하는 촉매반응에 대해서 연구하였다. 본 반응의 전체적인 반응경로는 Scheme 1에 나타내었다. HM, H β , HUSY 같은 제올라이트 촉매가 본 반응에 적용되었으며, 그중에 H β ₂₅ (SiO₂/Al₂O₃=25) 촉매는 다른 촉매보다 높은 활성과 안정성을 유지하는 것으로 확인되었다. 또한, 촉매의 산성도, 세공구조와 관련하여 촉매반응결과에 대한 해석을 진행하였다.

2. 실험

H β ₂₅는 NH₄ β (Zeolyst CP814E, SiO₂/Al₂O₃=25)를 550 °C에서 8시간 동안 소성하여 제조하였다. H β ₃₀₀(Zeolyst, CP811C, SiO₂/Al₂O₃=300), USY(Zeolyst, CBV780, SiO₂/Al₂O₃=80), HM(ZEOCAT, FM-8/25H, SiO₂/Al₂O₃=25)은 상용촉매를 그대로 사용하였다. Table 1에는 사용된 촉매의 BET를 나타내었다. 반응물로서 1-MN과 2-MN은 Aldrich 제품을 사용하였다.

촉매반응실험은 내경이 10 mm인 고압 고정층 흐름식 반응기(재질: stainless-steel)를 사용하였다. 반응물인 1-MN과 2-MN의 액상 혼합물은 고압펌프를 사용하여 반응기로 주입하였고, 촉매는 20-40 mesh 크기의 과립 형태로 1.0 g을 사용하였다. 반응 전 촉매는 질소 하에서 550 °C에서 6시간 동안 전처리하였다. 반응조건은 다음과 같다. 반응온도 350 °C, 반응압력 1.5 Mpa, 전체 액상 반응물의 WHSV=2.7 g_{feed}/g_{cat}·h, 반응물 1-MN, 2-MN의 몰비는 1:1, 반응이 진행되는 동안 고압을 일정하게 유지하기 위하여 질소를 20 ml/min로 흘려주

Table 1. BET surface areas of catalysts

Catalyst	HUSY	HM	H β ₂₅	H β ₃₀₀
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	80	25	25	300
BET (m ² /g)	Total	774	450	617
	Micro ^a	522	399	390
	Meso ^b	252	51	227

^aMicropore refers to < 2.0 nm (diameter) pores.

^bMesopore refers to 2.0-60 nm pores.

었다. 본 실험에 사용한 고압 고정층 흐름식 반응장치는 Fig. 1에 나타내었다. 반응기를 통과하여 생성된 물질은 에탄올을 사용하여 -10 °C 온도로 유지되는 응축기에서 응축되고, 매시간 시료채취 하였다. 반응물과 생성물은 60 m AT-35와 30 m DB-17이 직렬로 연결된 칼럼과 불꽃이온검출기(FID: flame ionization detector)가 장착된 기체크로마토그래프(GC: gas-chromatograph)를 사용하여 분석하였다. GC 분석조건은 다음과 같다. 칼럼 안으로 흐르는 He는 1.0 ml/min, Split ratio는 150, 시료주입부피는 0.4 μ l, 검출기 온도는 300 °C, 시료 주입기 온도는 250 °C이다. 분석하는 칼럼 온도 프로그램은 135 °C에서 2시간 유지한 후, 10 °C/min 속도로 250 °C까지 승온한 후, 250 °C에서 30분 동안 유지하였다. MN 전환율과 반응 후 전체 물질 분포율(total product distribution), DMN 선택도, DMN 수율, β , β -Selectivity은 각각 식 (1)-(5)와 같이 정의하였다.

$$\text{MN conversion}(\%) = \frac{(M_{MNO} - M_{MN})}{M_{MNO}} \times 100 \quad (1)$$

MN conversion은 MN(1-MN+2-MN)의 conversion이다. M_{MNO} 은 반응전의 MN의 농도이고, M_{MN} 은 반응 후 MN 농도이다.

$$\text{Total product distribution}(\%) = \frac{M_i}{M_t} \times 100 \quad (2)$$

Total product distribution은 반응물인 1-MN, 2-MN과 생성물인 benzene, toluene, xylene, trimethylbenzene(TMB), tetramethylbenzene(tetraMB), polymethylbenzene(PMB), NA, ethylnaphthalene(EN), DMN, polymethylnaphthalene(PMN) 중 각각의 물질의 농도 분포율이다. M_i 은 benzene, toluene, xylene, TMB, tetraMB, PMB, NA, EN, 1-MN, 2-MN, DMN, PMN의 각각의 농도이고, M_t 는 위의 모든 물질의 농도의 합이다.

$$\text{DMN selectivity}(\%) = \frac{M_{DMN}}{M_{I\text{ PRO}}} \times 100 \quad (3)$$

M_{DMN} 은 DMN 농도이고 $M_{I\text{ PRO}}$ 은 1-MN과 2-MN을 제외한 모든 생성물의 농도 합이다.

$$\text{DMN yield}(\%) = \frac{\text{MN conversion} \times \text{DMN selectivity}}{100} \quad (4)$$

$$\beta, \beta\text{-selectivity}(\%) = \frac{(M_{2,6\text{-DMN}} + M_{2,7\text{-DMN}} + M_{2,3\text{-DMN}})}{M_{I\text{ DMN}}} \times 100 \quad (5)$$

$M_{2,6\text{-DMN}}$, $M_{2,7\text{-DMN}}$, $M_{2,3\text{-DMN}}$ 은 각각의 DMN 농도이다. $M_{I\text{ DMN}}$ 은 전체 DMN 이성질체들의 농도의 합이다. 또한, 2-MN/1-MN과 2,6-DMN/2,7-DMN은 2-MN, 1-MN과 2,6-DMN, 2,7-DMN 각각의 농도 비이다.

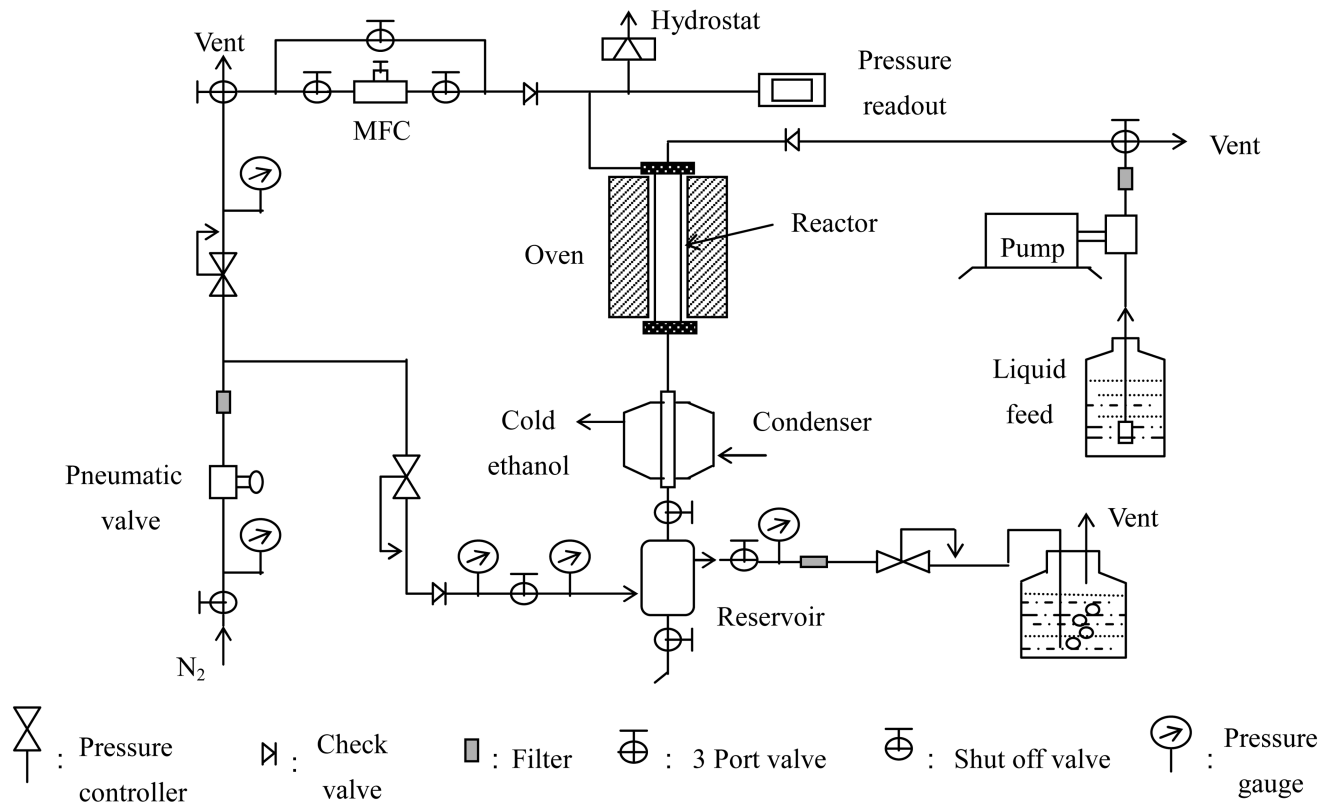


Fig. 1. Home-made device of high-pressure fixed-bed flow reactor.

NH_3 -TPD(NH_3 temperature-programmed desorption)은 촉매의 산성도를 측정하기 위하여 열전도도 검출기(TCD: thermal conductivity detector)를 사용하여 분석하였다. 촉매 0.1 g을 100°C 에서 암모니아를 흡착, 포화시킨 후, 물리적으로 흡착된 암모니아를 He으로 제거하여, 100°C 에서 700°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시켜서 NH_3 -TPD를 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 반응에 적용된 다양한 촉매들의 NH_3 -TPD 분석결과를 나타내었다. 모든 촉매에서 두 개의 암모니아 탈착 피크가 나타나며, 낮은 온도에서는 약 산성자리, 높은 온도에서는 강 산성자리가 나타남이 확인되었다. HM은 가장 많은 산점과 강한 산성을 보유한 것을 알 수 있고, HUSY는 가장 적은 산량을 가지고 있는 것이 확인되었다. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$ 인 $\text{H}\beta_{25}$ 의 전체 산점 양이 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=300$ 인 $\text{H}\beta_{300}$ 보다 많은 것이 확인되었으며, 480°C 에서 나타나는 $\text{H}\beta_{300}$ 의 암모니아 탈착 피크는 $\text{H}\beta_{300}$ 가 $\text{H}\beta_{25}$ 보다 더 강한 산점을 가지고 있음을 알 수 있다. 각 촉매의 산점량의 순서는 다음과 같다. $\text{HM} > \text{H}\beta_{25} > \text{H}\beta_{300} > \text{HUSY}$.

Table 2는 1-MN과 2-MN사이의 트랜스 메틸화 반응에 적용된 촉매에 대하여 반응시간 1시간과 5시간 경과 시에 결과를 비교하였다. 반응 후 benzene, toluene, xylene, TMB, tetraMB, PMB, NA, EN, DMN, PMN과 같은 다양한 생성물이 확인되었고, 이 중에서 반응 중에 MeOH과 TMB 같은 메틸화제가 없이도 DMN 이성질체가 확인되었다는 것은 흥미로운 결과이다. 네 가지 촉매 중에 반응 후

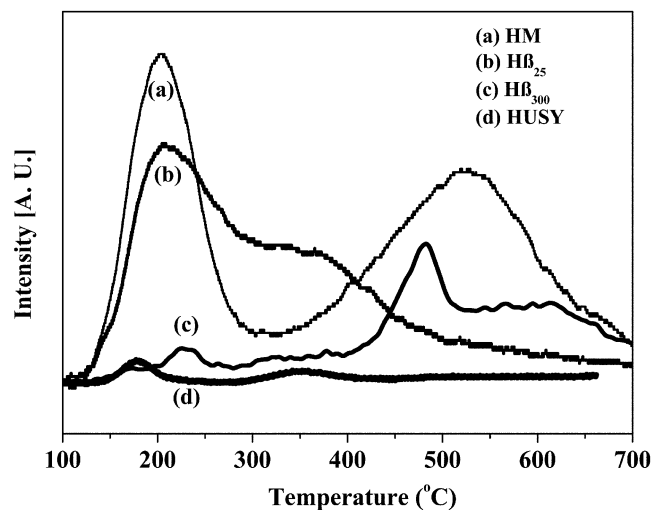


Fig. 2. NH_3 -TPD profile of various catalysts.

5시간에서 $\text{H}\beta_{25}$ 는 2-MN/1-MN 비가 2.18, DMN 선택도가 28.5%를 보였다. 높은 2-MN/1-MN 값을 가질수록 촉매 활성이 좋은 것으로 설명될 수 있다. 왜냐하면, 촉매 활성이 우수할수록 2-MN보다 반응성이 더 우월한 1-MN은 반응에 참여하여 다른 물질로 전환되기 때문에 2-MN/1-MN비가 증가하게 된다. $\text{H}\beta_{25}$ 는 반응 후 5시간에서 1-MN과 2-MN의 demethylation에 의해 생성되는 NA와 크래킹에 생성되는 benzene과 toluene 그리고 크래킹과 메틸화 반응에

Table 2. Comparison of catalytic performance of various zeolite catalysts^a

TOS (h)	HUSY		HM		H β ₂₅		H β ₃₀₀	
	1	5	1	5	1	5	1	5
MN Conv. (mole%)	36.8	3.1	5.3	0.2	16.7	4.0	6.7	2.3
Total product distribution (mole%)								
Benzene	0.6	<0.05	2.8	0.3	1.2	0.4	0.3	0.1
Toluene	2.7	0.1	0.4	<0.05	1.8	0.3	0.9	0.1
Xylene	12.4	0.6	0.2	<0.05	0.6	0.1	0.2	<0.05
TMB	0.9	<0.05	0	0	0.3	<0.05	0.6	0.3
TetraMB	0.2	<0.05	0	0	0.1	<0.05	0.1	0.1
NA	7.4	1.0	0.6	0	4.7	1.2	1.8	0.5
PMB	1.1	0.3	0.1	0	0.5	0.3	0.3	0.1
2-MN	43.8	54.2	63.3	52.5	57.8	65.8	62.6	59.9
1-MN	19.4	42.7	31.4	47.3	25.5	30.2	30.8	37.8
EN	0.2	<0.05	<0.05	0	0.2	<0.05	0.1	0.1
DMN	7.9	0.7	0.6	0	6.1	1.1	1.7	0.6
PMN	3.4	0.3	0.5	0	1.2	0.5	0.6	0.4
2-MN/1-MN	2.3	1.3	2.0	1.1	2.3	2.2	2.0	1.6
2,6-DMN/2,7-DMN	0.9	0.8	1.4	-	1.3	1.3	1.4	1.2
DMN Selectivity (mole%)	21.4	20.7	10.8	0	36.6	28.5	25.8	28.1
β,β -Selectivity (mole%)	40.7	40.0	45.6	-	42.5	39.5	38.1	34.4
DMN Yield (mole%)	7.9	0.7	0.6	0	6.1	1.1	1.7	0.6

^aReaction conditions: reaction temperature=350 °C, reaction pressure=1.5 MPa, WHSV=2.7 g_{feed}/g_{cat}·h, 2-MN:1-MN=1:1.

의해 생성되는 xylene과 같은 생성물의 선택도가 H β ₃₀₀, HM, HUSY보다 높았다. 더욱이 H β ₂₅에서의 DMN 분포율은 H β ₃₀₀보다 반응 후 1시간에서 3.5배 높았다. 이러한 H β ₃₀₀보다 높은 활성도를 가지는 H β ₂₅는 같은 제올라이트 세공구조로 되어 있더라도 Fig. 2에서 보인 것처럼 각각의 고유한 산점의 양과 특성에 밀접한 관련이 있는 것으로 보인다. 또한, HM, HUSY와 다른 세공구조를 갖는 H β ₂₅는 supercage 없이 큰 세공구조, 12개의 산소가 있는 고리와 3차원구조를 가지고 있기 때문에 이러한 세공구조의 특징이 H β ₂₅ 촉매의 높은 활성에 관련이 있는 것으로 판단된다. HUSY의 경우 H β ₂₅보다 초기 전환율은 좋았지만, 반응 후 5시간 동안 심각한 비활성화가 일어났다. 이러한 HUSY의 비활성화는 세공구조

supercage안에 코크가 만들어져 침적되면서 반응이 일어나는 산점을 비활성화 시키는 것으로 추측된다. 또한, 다른 촉매들과는 달리 HUSY는 2,6-/2,7-DMN 비가 1보다 작은 값을 나타내었다. 비록 HM은 초기 단계인 반응 후 1시간에서 높은 2,6-DMN/2,7-DMN 1.44 값을 보였지만, 심각한 비활성화가 진행 되어 반응 후 5시간에서는 매우 낮은 0.27%의 MN 전환율을 보였다. 이와 같은 HM의 낮은 활성은 HM의 고유한 세공구조와 산점에 기인하는 것으로 해석된다. Fig. 2에서 제시한 바와 같이 좁은 1차원의 채널 안에서 많은 양의 강한 산점이 코크 형성을 촉진하며 코크에 의한 산점과 세공을 막으므로 초기단계에서 급격한 비활성화를 일으키는 것으로 보인다.

Table 3. Catalytic performance of H β ₂₅ as a function of time-on-stream^a

TOS (h)	Total product distribution (%)											
	Benzene	Toluene	Xylene	TMB	TetraMB	NA	PMB	2-MN	1-MN	EN	DMN	PMN
1	1.2	1.8	0.6	0.3	0.1	4.7	0.5	57.8	25.5	0.2	6.1	1.2
3	0.7	0.6	0.1	0.1	<0.05	1.9	0.3	66.0	27.8	0.1	1.8	0.6
5	0.4	0.3	0.1	<0.05	<0.05	1.2	0.3	65.8	30.2	<0.05	1.1	0.5
7	0.3	0.2	0.1	<0.05	<0.05	0.1	0.2	62.5	35.2	<0.05	0.8	0.5

TOS (h)	DMN distribution (%)										MN Conv. (%)	2-/1 -MN	2,6-/2,7 -DMN	DMN Sel. (%)	β,β -Sel. (%)	DMN Yield (%)
	2,7	2,6	1,7	1,3	1,6	2,3	1,4	1,5	1,2	1,8						
1	16.4	21.5	13.7	10.6	20.2	4.6	1.6	3.3	3.7	4.4	16.7	2.3	1.3	36.6	42.5	6.1
3	16.9	22.9	14.0	12.3	18.8	3.7	1.2	2.8	4.1	3.3	6.2	2.4	1.4	29.3	43.4	1.8
5	16.5	21.9	14.1	13.6	19.1	3.3	1.6	2.8	2.7	4.4	4.0	2.2	1.3	28.5	41.6	1.1
7	14.4	19.0	14.3	16.4	19.6	2.2	2.2	3.1	2.9	5.9	2.3	1.8	1.3	34.6	35.7	0.8

^aReaction conditions: reaction temperature=350 °C, reaction pressure=1.5 MPa, WHSV=2.7 g_{feed}/g_{cat}·h, 2-MN:1-MN=1:1.

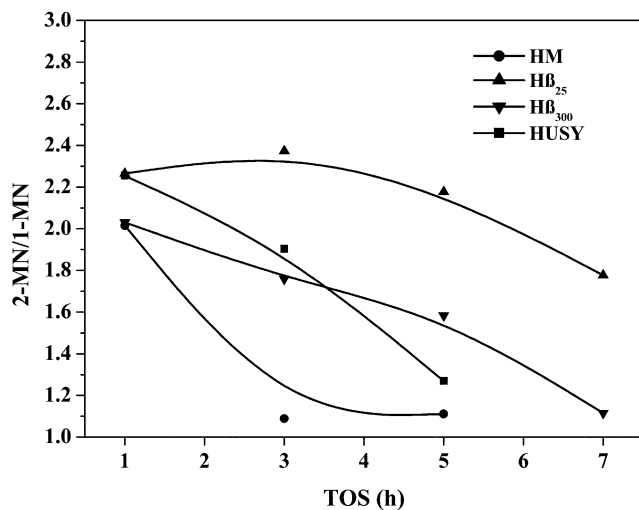


Fig. 3. 2-MN/1-MN ratio of various catalysts as a function of time on stream.

Table 3은 $H\beta_{25}$ 의 촉매활성에 대한 시간에 따른 영향성을 보여 준다. 시간이 증가함에 따라 MN 전환율과 2-/1-MN 비는 감소하였다. 반응 후 2-MN과 1-MN의 분포가 각각 58-66%와 25-35%의 값을 보이면서 1-MN의 반응성이 2-MN 보다 높았다. 또한, DMN 이성체 분포와 β, β -DMN 이성질체 선택도는 시간이 지남에 따라 감소하였다. 반면에 1,4-, 1,8-DMN과 같은 α, α -DMN 이성체들과 1,3-, 1,7-DMN과 같은 α, β -DMN 이성체들은 시간이 지남에 따라 증가하였다. 이러한 현상은 반응성 면에서 메틸기가 β 위치에 있는 2-MN보다 α 위치에 있는 1-MN이 더 우세하므로 트랜스 메틸화 될 때에 β, β -DMN보다 α, α 또는 α, β 위치를 포함하는 DMN 이성체가 더 많이 생성됨을 알 수 있다. Fig. 3은 본 연구에서 사용한 4종류 제올라이트 촉매에 대해서 시간에 따른 2-MN/1-MN비를 나타내었다. 각 촉매의 2-MN/1-MN비는 MN 전환율과 경향성이 일치함을 알 수 있고 $H\beta_{25}$ 에서의 2-MN/1-MN비가 시간에 지남에도 다른 촉매들보다 더 안정하고 높은 값을 확인하였다. 이는 $H\beta_{25}$ 가 더 높은 활성을 보이면서 1-MN이 트랜스 메틸화되어 생성되는 DMN과 다른 생성물들로 전환된다는 것을 의미한다.

4. 결 론

고압 고정층 흐름식 반응기에서 MeOH 또는 TMB와 같은 메틸화제 없이 1-MN과 2-MN사이의 트랜스메틸화 반응을 통해서 DMN 이성체를 포함한 다양한 화합물들이 생성됨을 확인하였다. $H\beta_{25}$ 는 반응온도 350 °C, 반응압력 1.5 Mpa, 전체 액상 반응물의 WHSV 2.7 $g_{feed}/g_{cat} \cdot h$, 반응물 1-MN과 2-MN의 몰비 1:1, 반응시간 1시간 경과 후 다른 촉매와 비교하였을 때 상대적으로 높은 16.7%의 MN전환율을 보였으며, 2-MN/1-MN=2.3, 2,6-DMN/2,7-DMN=1.3, DMN 선택도 36.6%, β, β -선택도 42.5%, DMN 수율 6.1%의 결과를 보였다. 촉매의 활성도는 고체산 촉매 산점의 특정한 세기나 양에 의존할 뿐만 아니라 제올라이트 세공구조에 관련됨을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 기초과학연구사업(과제번호 R01-2003-000-10069-0)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Song, C. and Schobert, H. H., "Opportunities for Developing Specialty Chemicals and Advanced Materials from Coals," *Fuel Proc. Technol.*, **34**(2), 157-196(1993).
2. Inui, T. and Pu, S. B., "Separation of 2,6-Dimethylnaphthalene from a Mixture of its Isomers using Lithium-incorporated Zeolite Y Synthesized by Rapid Crystallization Method," *Separations Technol.*, **5**(4), 229-237(1995).
3. Tanabe, K. and Hölderich, W. F., "Industrial Application of Solid Acid-base Catalysts," *Appl. Catal. A*, **181**(2), 399-434(1999).
4. Hagen, G. P. and Hung, D. T., "Selective Production of 2,6-dimethylnaphthalene," U.S. Patent No. 5,670,704(1997).
5. Pu, S.-B. and Inui, T., "Synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene by Methylation of Methylnaphthalene on Various Medium and Large-Pore Zeolite Catalysts," *Appl. Catal. A*, **146**(2), 305-316(1996).
6. Fraenkel, D., Cherniavsky, M., Ittah, B. and Levy, M., "Shape-selective Alkylation of Naphthalene and Methylnaphthalene with Methanol over H-ZSM-5 Zeolite Catalysts," *J. Catal.*, **101**(2), 273-283(1986).
7. Komatsu, T., Araki, Y., Namba, S. and Yashima, T., "Selective Formation of 2,6-dimethylnaphthalene from 2-methylnaphthalene on ZSM-5 and Metallosilicates with MFI Structure," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**(1), 1821-1828(1994).
8. Inui, T., Pu, S.-B. and Kugai, J.-I., "Selective Neutralization of Acid Sites on the External Surface of H-ZSM-5 Crystallites by a Mechanochemical Method for Methylation of Methylnaphthalene," *Appl. Catal. A*, **146**(2), 285-296(1996).
9. Park, J.-N., Wang, J., Lee, C. W. and Park, S.-E., "Methylation of Naphthalene with Methanol over Beta, Mordenite, ZSM-12 and MCM-22 Zeolite Catalysts," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **23**(7), 1011-1013(2002).
10. Pazzuconi, G., Terzoni, G., Perego, C. and Bellussi, G., "Selective Alkylation of Naphthalene to 2,6-dimethylnaphthalene Catalyzed by MTW Zeolite," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**(1), 25-O-03(2001).
11. Tsutsui, T., Ijichi, K., Inomata, T., Setiadi, Kojima, T. and Sato, K., "Enhancement of Conversion and Selectivity by Temperature-swing Unsteady-state Reaction Method in Shape-selective Methylation of Methylnaphthalene with ZSM-5," *Chem. Engin. Science*, **59**(19), 3993-3999(2004).
12. Weitkamp, J. and Neuber, M., "Shape Selective Reaction of Alkylnaphthalenes in Zeolite Catalysts," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **60**(1), 291-301(1991).
13. Park, J.-N., Wang, J., Kim, H. Y., Lee, J. K. and Lee, C. W., "Gas Phase Methylation of 2-Methylnaphthalene by 1,2,4-Trimethylbenzene/Methanol Over Various Zeolitic Catalysts," *Prog. Catal. Res.*, Chapter 3, Nova Science Publisher (2005).
14. Park, J.-N., Wang, J., Hong, S.-I. and Lee, C.W., "Effect of

- Dealumination of Zeolite Catalysts on Methylation of 2-methylnaphthalene in a High-pressure Fixed-bed Flow Reactor," *Appl. Catal. A*, **292**(1), 68-75(2005).
15. Santilli, D. S. and Chen, C.-Y., "Method of Making 2,6-dimethylnaphthalene from Other Dimethylnaphthalene Isomers and from Dimethyltetralins/Dimethyldecalins with a Methyl Group on Each Ring," U.S. patent No. 6,015,930(2000).
16. Chen, T., Kang, N. Y., Lee, C. W., Kim, H. Y., Hong, S. B., Roh, H. D. and Park, Y.-K., "Three-step Reactions for Selective Production of 2,6-rich Dimethylnaphthalene from 2,7-rich Dimethylnaphthalene," *Catal. Today*, **93**(1), 371-376(2004).
17. Motoyuki, M., Yamamoto, K., Sapre, A. V., Williams, J. P. M. and Donnelly, S. P., "Process for Preparing 2,6-dialkylnaphthalene," U.S. Patent No. 6,121,501(2000).